

07/955,254

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平6-63493

(43) 公開日 平成6年(1994)3月8日

(51) Int. Cl. <sup>5</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
B 0 5 D 1/36	A	8720-4D		
7/24	3 0 2 U	8720-4D		
	Y	8720-4D		

審査請求 未請求 請求項の数 5 (全 12 頁)

(21) 出願番号 特願平4-237662

(22) 出願日 平成4年(1992)8月12日

(71) 出願人 000001409

関西ペイント株式会社  
兵庫県尼崎市神崎町33番1号

(72) 発明者 沢野 邦雄

神奈川県平塚市東八幡4丁目17番1号 関  
西ペイント株式会社内

(72) 発明者 平田 靖之

神奈川県平塚市東八幡4丁目17番1号 関  
西ペイント株式会社内

(72) 発明者 中谷 栄作

神奈川県平塚市東八幡4丁目17番1号 関  
西ペイント株式会社内

(54) 【発明の名称】 塗膜形成方法

(57) 【要約】

【構成】 加水分解性アルコキシシラン基を含有するエポキシ樹脂アミン付加物を水分散化し、且つ粒子内架橋せしめてなるカチオン電着性ゲル化微粒子を含有するカチオン電着塗料 (A) で被塗物を電着塗装し、次いで水洗した後、未硬化のままカチオン系水性塗料 (B) を塗布して、続いて焼付けてなる塗膜形成方法。

【効果】 本発明方法によれば、特に平滑性及びエッジ防錆性に優れた塗膜を形成することができる。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 加水分解性アルコキシシラン基を含有するエポキシ樹脂アミン付加物を水分散化し、且つ粒子内架橋せしめてなるカチオン電着性ゲル化微粒子を含有するカチオン電着塗料（A）で被塗物を電着塗装し、次いで水洗した後、未硬化のままでカチオン系水性塗料（B）を塗布して、続いて焼付けることを特徴とする塗膜形成方法。

【請求項2】 前記カチオン電着塗料（A）が、カチオン樹脂及びブロックイソシアネート化合物を樹脂成分として含有するものである請求項1記載の塗膜形成方法。

【請求項3】 前記カチオン電着塗料（A）が、水酸基及びカチオン性基を含有する樹脂と、脂環式骨格及び／又は有橋脂環式骨格にエポキシ基が結合してなるエポキシ基含有官能基を1分子当り平均2個以上有するエポキシ樹脂を樹脂成分として含有するものである請求項1記載の塗膜形成方法。

【請求項4】 前記カチオン系水性塗料（B）が、カチオン樹脂及びブロックイソシアネート化合物を主成分として含有するものである請求項1記載の塗膜形成方法。

【請求項5】 前記カチオン系水性塗料（B）が、水酸基及びカチオン性基を含有する樹脂と、脂環式骨格及び／又は有橋脂環式骨格にエポキシ基が結合してなるエポキシ基含有官能基を1分子当り平均2個以上有するエポキシ樹脂を主成分として含有するものである請求項1記載の塗膜形成方法。

## 【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、特に平滑性、エッジ防錆性などに優れた塗膜を形成しうる方法に関する。

【0002】

【従来の技術及びその課題】従来よりカチオン電着塗装は、防食性、つきまわり性、膜厚の均一性などに優れており、自動車ボディなどの下塗り塗装に広く採用されている。しかし、被塗物のエッジ部の塗装膜厚が厚くならずエッジカバー性が劣るという欠点がある。かかるエッジ部の防錆性が向上するために、従来例えば、防錆鋼板を用いたり、エッジ部に防食塗料をローラーやハケなどで塗布することが行なわれているが、コスト及び工程数が莫大である。また、エッジ部の防錆性改善のために、電着塗料に顔料を多量配合したり、ゲル化微粒子を配合する等の種々の試みもなされているが、平滑性とエッジ部の塗膜形成性とは両立し難く、実際には平滑性などの仕上り性を多少犠牲にせざるを得ない状況である。

【0003】このような欠点を改善するために、本出願人はカチオン電着塗膜の上に水性塗料をスプレー塗装などで塗布することを提案した。しかしながら該水性塗料として実質的にアニオン系樹脂塗料が使用されており、このものでは該塗膜の界面でアニオンとカチオンによる凝集が起こるために、水性塗料が電着塗膜中に侵入し難

くなくて平滑性、防食性などに優れた塗膜が今だに得られないのが実情である。

【0004】一方、カチオン電着塗装を下塗り塗装する自動車ボディ等の塗装系は、一般にカチオン系電着下塗り塗装→中塗り塗装→上塗り塗装の3コート塗装仕上げが行なわれていたが、最近に至って塗装コストの低下をはかるため、塗装工程数の削減が種々検討され、カチオン系電着下塗り塗装→上塗り塗装の2コート塗装仕上げで従来の3コート塗装仕上げと同等の塗膜性能（特に耐候性）及び仕上り性（特に平滑性）を付与することのできる塗装システムの開発が強く要望されている。

【0005】

【課題を解決するための手段】そこで、本発明者らはエッジ部の防錆性、塗面平滑性などに優れた塗膜の開発を目的に鋭意研究を重ねた結果、特定のカチオン電着塗料を塗装し、ついで未硬化のままの電着塗膜上にカチオン系水性塗料を電着塗装以外の方法で塗布することにより、上記した問題点を全て解消した塗膜を形成することを見出し、本発明を完成するに至った。

【0006】すなわち本発明は、加水分解性アルコキシシラン基を含有するエポキシ樹脂アミン付加物を水分散化し、且つ粒子内架橋せしめてなるカチオン電着性ゲル化微粒子を含有するカチオン電着塗料（A）で被塗物を電着塗装し、次いで水洗した後、未硬化のままでカチオン系水性塗料（B）を塗布して、続いて焼付けることを特徴とする塗膜形成方法を提供するものである。

【0007】以下、本発明において使用する塗料及びそれによる塗膜形成方法について説明する。

【0008】まず、本発明の方法で用いるカチオン電着塗料（A）は、加水分解性アルコキシシラン基を含有するエポキシ樹脂アミン付加物を水分散化し、且つ粒子内架橋せしめてなるカチオン電着性ゲル化微粒子を含有するものである。

【0009】ここで、「加水分解性アルコキシシラン基を含有するエポキシ樹脂アミン付加物」は、エポキシ樹脂アミン付加物へ加水分解性アルコキシシラン基を導入したものであって、カチオン性基、特に酸で中和されたアミノ基を水分散基として水中において安定に分散し、かつ該アルコキシシラン基の加水分解によって生成したシラノール基がシラノール基同志、およびヒドロキシル基がある場合にはそのヒドロキシル基とも縮合して粒子内架橋が行われ、ゲル化することが可能な付加物を指称したものである。

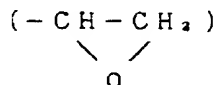
【0010】該ゲル化微粒子の構成成分であるエポキシ樹脂アミン付加物は、カチオン電着塗料において通常使用されているポリアミン樹脂、例えば、（i）ポリエポキシド化合物と1級モノー及びポリアミン、2級モノー及びポリアミン又は1、2級混合ポリアミンとの付加物（例えば米国特許第3,984,299号明細書参照）；（ii）ポリエポキシド化合物とケチミン化された

1級アミノ基を有する2級モノー及びポリアミンとの付加物(例えば米国特許第4,017,438号明細書参照);(iii)ポリエポキシド化合物とケチミン化された1級アミノ基を有するヒドロキシ化合物とのエーテル化により得られる反応物(例えば特開昭59-43013号公報参照)などを包含しうる。

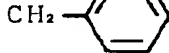
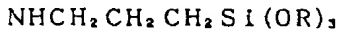
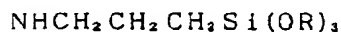
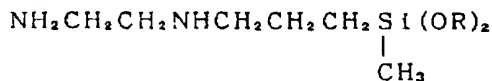
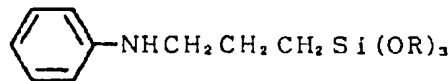
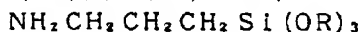
【0011】上記ポリアミン樹脂の製造に使用されるポリエポキシド化合物は、エポキシ基

【0012】

【化1】



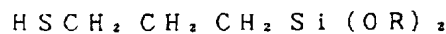
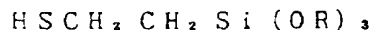
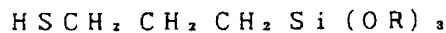
【0013】を1分子中に2個以上有する化合物であり、一般に少なくとも200、好ましくは400~4,000、更に好ましくは800~2,000の範囲内の数平均分子量を有するものが適しており、特にポリフェノール化合物とエピクロヒドリンとの反応によって得られるものが好ましい。該ポリエポキシド化合物の形成のために用いるポリフェノール化合物としては、例えばビス(4-ヒドロキシフェニル)-2,2-プロパン、4,4'-ジヒドロキシベンゾフェノン、ビス(4-ヒドロキシフェニル)-1,1-エタン、ビス(4-ヒドロキシフェニル)-1,1-イソブタン、ビス(4-ヒドロキシ-tert-ブチルフェニル)-2,2-プロパン、ビス(2-ヒドロキシナフチル)メタン、\*



【0018】(2)アルコキシシラン基含有メルカプタンを基体樹脂中のエポキシ基に付加する方法：ここで使用するメルカプタンとしては次式のものが例示される。

【0019】

【化3】



50 【0020】(3)アルコキシシラン基含有エポキシ化

\*1,5-ジヒドロキシナフタレン、ビス(2,4-ジヒドロキシフェニル)メタン、テトラ(4-ヒドロキシフェニル)-1,1,2,2-エタン、4,4'-ジヒドロキシジフェニルスルホン、フェノールノボラック、クレゾールノボラック等が挙げられる。

【0014】該ポリエポキシド化合物はポリオール、ポリエーテルポリオール、ポリエステルポリオール、ポリアシドアミン、ポリカルボン酸、ポリイソシアネート化合物などと一部反応させたものであってもよく、更にまた、ε-カプロラク톤、アクリルモノマーなどをグラフト重合させたものであってもよい。

【0015】加水分解性アルコキシシラン基の前述した如きエポキシ樹脂アミン付加物への導入方法は、特に制限されるものではなく、それ自体既知の方法から導入すべき加水分解性アルコキシシラン基の種類等に応じて任意に選ぶことができるが、水可溶性塩類など電着塗装に悪影響を及ぼす副生成物を生じない方法を採用することが好ましく、例えば次のような方法を例示することができる。

20 【0016】(1)アルコキシシラン基含有アミン化合物を基体樹脂中のエポキシ基に付加する方法：ここで使用するアミン化合物としては次式のものが例示される。

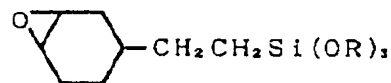
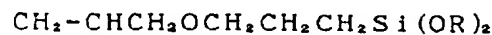
【0017】

【化2】

\*【0022】（４）アルコキシシラン基含有イソシアネート化合物を基体樹脂中の水酸基、アミノ基に付加する方法：ここで使用しうるイソシアネート化合物としては次式のものが例示される。

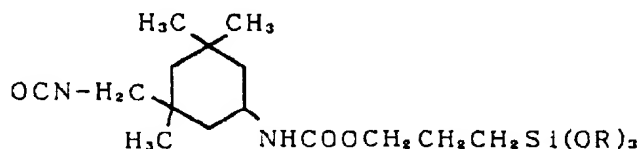
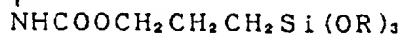
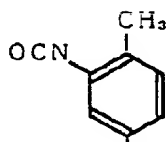
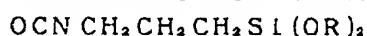
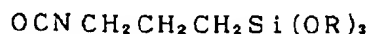
【0023】

【化5】



10

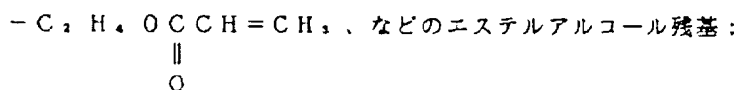
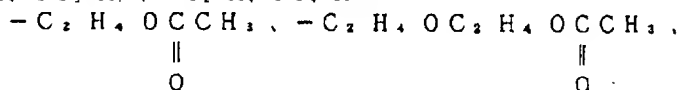
\*



※、 $-C_2H_5OCH_3$ 、 $-C_2H_5OC_2H_5$ 、 $-C_2H_5OCH_2-$   
 $C_2H_5OCH_3$ 、 $-C_2H_5OC_2H_5OCH_3$ 、 $-C_2H_5OC_2H_5OC_2H_5$ 、 $-C_2H_5OC_2H_5OC_2H_5OC_2H_5$ 、などのエーテルアルコール残基：

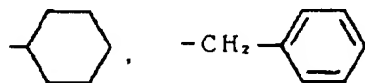
【0027】 (iii)

【化6】

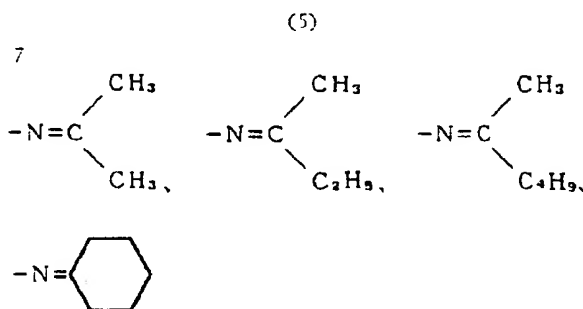


【0029】などのシクロアルキル又はアラルキルアル  
コール残基；

【0030】 (v)



【化8】



【0031】などのオキシムアルコール残基：

【0032】(vi) その他

【化9】



【0033】など。

【0034】前記式中のRは炭素数の小さなもの程加水分解されやすいが、安定性に劣るので、炭素数2～7程度がバランス上有利である。また、炭素数2以下のものと7以上のものとを組み合わせることでバランスさせてもよい。

【0035】上記の加水分解性アルコキシシラン基を含有するエポキシ樹脂アミン付加物の水分散化は、それ自体既知の方法に従って行なうことができる。例えば、上記の加水分解性アルコキシシラン基を含有するエポキシ樹脂アミン付加物を、存在するアミノ基に対して約0.1～1当量の酸、例えばギ酸、酢酸、乳酸、ヒドロキシ酢酸などの水溶性カルボン酸などで中和し、その後、固形分濃度が約40重量%以下になるようにして水中に分散することによって行なうことができる。

【0036】かくして得られる加水分解性アルコキシシラン基を含有するエポキシ樹脂アミン付加物の分散粒子は、次いで粒子内架橋させることができる。粒子内架橋は、該分散物を単に長期間貯蔵することによってもある程度進行する可能性があるが、有利には、該水分散化物を約50℃以上の温度に加熱することにより粒子内架橋を促進するのが望ましい。あるいはまた、上記加水分解性アルコキシシラン基を含有するエポキシ樹脂アミン付加物の水分散化に際して、該樹脂溶液中または水媒体中にオクチル酸錫、オクチル酸亜鉛、オクチル酸ジルコニウム、ジブチル錫ジラウレートなどのシラノール基縮合触媒を加えて、該触媒の存在下で水分散化を行なうことによって、水分散化と同時的に粒子内架橋を行なうこともできる。

【0037】このようにして製造されるゲル化微粒子水分散液は、通常約10～40重量%、好ましくは15～30重量%の樹脂固形分含量を有することができる。また、分散粒子の粒径は、一般に0.5μm以下、好ましくは0.01～0.3μm、より好ましくは0.05～0.2μmの範囲内にあることができる。粒径の調整は加水分解性アルコキシシラン基を含有するエポキシ樹脂

アミン付加物中のカチオン性基の量を調節することによって行なうことができ、それによって容易に所望の範囲内の粒径を得ることができる。

【0038】本発明においてカチオン電着塗料(A)は、上記ゲル化微粒子以外に、さらに樹脂成分として、カチオン電着塗料において通常使用されている樹脂を含有することができる。かかる樹脂成分としては、カチオン樹脂及びブロックポリイソシアネート化合物からなるブロックイソシアネート硬化形のもの；水酸基及びカチオン性基を含有する樹脂と、脂環式骨格及び／又は有橋脂環式骨格にエポキシ基が結合してなるエポキシ基含有官能基を1分子当たり平均2個以上有するエポキシ樹脂とからなるエポキシ水酸基硬化形のものなどが好適に使用できる。

【0039】上記ブロックイソシアネート硬化形の樹脂成分について以下に述べる。

【0040】該カチオン樹脂は、従来から公知のエポキシ樹脂系、アクリル樹脂系、ポリブタジエン系、アルキド樹脂系などいずれの樹脂も使用できるが、防食性の面からアミン付加エポキシ樹脂が好適である。

【0041】該アミン付加エポキシ樹脂としては、従来から公知の、例えば前記ゲル化微粒子の構成成分であるエポキシ樹脂アミン付加物の説明のところで列記した如きものを挙げるることができる。

【0042】また、耐候性が要求される場合には、耐候性の優れたアミノ基含有アクリル系樹脂又は非イオン性のアクリル系樹脂を上記アミン付加エポキシ樹脂と併用するのが好都合である。

【0043】上記カチオン樹脂と組合せて用いられるブロックポリイソシアネート化合物は、各々理論量のポリイソシアネート化合物とイソシアネートブロック剤(例えば、アルコール系化合物、オキシム系化合物、フェノール系化合物など)との付加反応生成物である。このポリイソシアネート化合物としては、例えば、トリレンジイソシアネート、キシリレンジイソシアネート、フェニレンジイソシアネート、ビス(イソシアナトメチル)シクロヘキサン、テトラメチレンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート、メチレンジイソシアネート、イソホロレンジイソシアネートなどの芳香族、脂環式族、脂肪族のポリイソシアネート化合物およびこれらポリイソシアネート化合物の過剰量にエチレングリコール、プロピレングリコール、トリメチロールプロパン、

10

20

30

40

50

ヘキサントリオール、ヒマシ油などの低分子活性水素含有化合物を反応させて得られる末端イソシアネート基含有化合物が挙げられる。

【0044】上記ポリイソシアネート化合物の中でも芳香族ポリイソシアネート化合物を用いると防錆性が優れた塗膜が得られ、また脂肪族又は脂環族ポリイソシアネート化合物を用いると耐候性が優れた塗膜が得られるといった利点がある。

【0045】また上記ブロックポリイソシアネート化合物は、通常カチオン樹脂と混合して使用することができるが、遊離イソシアネート基を一部含有する部分ブロックポリイソシアネート化合物と、カチオン樹脂とを一部反応させてカチオン樹脂中にブロック化されたイソシアネート基を導入させておくこともできる。

【0046】次に、前記エポキシ水酸基硬化形の樹脂成分については、特開平2-255874号公報に記載の樹脂成分が好適に使用できる。

【0047】該公報に記載のものは、基体樹脂となる水酸基およびカチオン性基を含有する樹脂(I)と、硬化用樹脂となる脂環式骨格及び/または有橋脂環式骨格にエポキシ基が結合してなるエポキシ基含有官能基を1分子あたり平均2個以上有するエポキシ樹脂(II)とを主な樹脂成分とするものである。

【0048】該水酸基及びカチオン性基を含有する樹脂(I)には、(II)成分のエポキシ基と反応しうる水酸基を含有し且つ安定な水性分散物を形成するのに十分な数のカチオン性基を有する任意の樹脂が包含される。しかし、該樹脂(I)としては例えば次のものが挙げられる。

【0049】(i) ポリエポキシ樹脂とカチオン化剤とを反応せしめて得られる反応生成物；

(ii) ポリカルボン酸とボリアミンとの重縮合物(米国特許第2,450,940号明細書参照)を酸でプロトン化したもの；

(iii) ポリイソシアネート及びポリオールとモノ又はボリアミンとの重付加物を酸でプロトン化したもの；

(iv) 水酸基ならびにアミノ基含有アクリル系又はビニル系モノマーの共重合体を酸でプロトン化したもの(特公昭45-12395号公報、特公昭45-12396号公報参照)；

(v) ポリカルボン酸樹脂とアルキレンイミンとの付加物を酸でプロトン化したもの(米国特許第3,403,088号明細書参照)；等。

【0050】また、前記該エポキシ樹脂(II)は、上記基体樹脂(I)と主として前記のごとくエーテル化反応などによって架橋硬化塗膜を形成するための硬化剤であって、特定の「エポキシ基含有官能基」を1分子あたり平均2個以上、好ましくは3個以上有するものである。

【0051】すなわち、硬化用樹脂(II)における該エポキシ基含有官能基は、脂環式骨格及び/または有橋脂

環式骨格とエポキシ基とからなり、脂環式骨格は、4～10員、好ましくは5～6員の飽和炭素環式環または該環が2個以上縮合した縮合環を含有し、また、有橋脂環式骨格は、上記環式または多環式環を構成する炭素原子2個の間に直鎖状もしくは分岐鎖状の $C_{1-4}$ 。(好ましくは $C_{1-4}$ )アルキレン基[例えば $-CH_2-$ 、 $-CH_2CH_2-$ 、 $-CH(CH_3)-$ 、 $-CH_2(CH_2)CH_2-$ 、 $-C(CH_3)_2-$ 、 $-CH(C_2H_5)CH_2-$ など]の橋(エンドメチレン、エンドエチレンなど)が結合した環を含有するものである。

【0052】一方、エポキシ基は、該エポキシ基中の炭素原子の1つが上記脂環式骨格または有橋脂環式骨格中の環炭素原子に直接結合しているか、或は該エポキシ基の2個の炭素原子と上記脂環式骨格または有橋脂環式骨格中の環を構成する隣接する2個の炭素原子と炭素原子とが共通しているものである。

【0053】このようなエポキシ基含有官能基を1分子中に2個以上有するエポキシ樹脂[硬化用樹脂(II)]は、例えば特公昭56-8016号公報、特開昭57-47365号公報、特開昭60-166675号公報、特開昭63-221121号公報、特開昭63-234028号公報などの文献に記載されており、それ自体既知のものを使用することができる。かかる一例の市販品として、例えばEHPE-3150、EHPE-3100、EHPE-1150(以上、ダイセル化学工業社製、商品名)などが挙げられる。

【0054】カチオン電着塗料(A)において、前記ゲル化微粒子の配合量は、特に制限されることなく適宜選択できるが、通常全樹脂固形分(ゲル化微粒子と他の樹脂成分との合計)に対し、5～45重量%、好ましくは10～30重量%の範囲内にすることが好適である。該ゲル化微粒子の配合量が5重量%未満であると電着塗膜のエッジカバー性が不十分となりやすく、一方45重量%を越えると、塗膜の平滑性に悪影響を及ぼす傾向がみられる。

【0055】上記カチオン電着塗料(A)には、さらに必要に応じて通常の塗料添加物、例えば、着色顔料、例えばチタン白、カーボンブラック、ベンガラ、黄鉛など；体質顔料、例えばタルク、炭酸カルシウム、マイカ、クレイ、シリカなど；防錆顔料、例えばストロンチウムクロメート、ジnkクロメートなどのクロム顔料、塩基性ケイ酸鉛、クロム酸鉛などの鉛顔料等を含ませることもできる。

【0056】本発明において、被塗物に上記カチオン電着塗料(A)を電着塗装する方法は、それ自体既知の方法に従い、一般には、固形分濃度が約5～40重量%となるように脱イオン水などで希釈し、さらにpHを5.5～8.0の範囲内に調整した本発明で用いるカチオン電着塗料からなる電着浴を通常、浴温15～35℃に調整し、負荷電圧100～400Vの条件で被塗物を陰極と

して行なうことができる。

【0057】該電着塗装による膜厚は、通常、約10～70 $\mu\text{m}$ 、好ましくは約15～50 $\mu\text{m}$ (乾燥膜厚)の範囲内が適当である。

【0058】本発明において、電着塗装後、水洗が行なわれる。水洗は、通常、脱イオン水、上水塗料の限外ろ過液または逆浸透ろ過液を用いて行なわれる。水洗された未硬化電着塗膜は後述のカチオン系水性塗料(B)で処理される前に、必要に応じて、例えば約80～100℃で約10～30分間加熱したり、又はホットエアーで

水分を強制的に除去する程度の加熱を行なっても良い。該加熱は半硬化状態で行なってもかまわない。

【0059】該水洗を行なわずに析出塗膜上に浴塗料が付着した状態で塗料(B)を塗布して焼付けると、析出塗膜近傍に存在する低中和で高濃度の浴塗料が硬化塗膜にワキ、ムラを生じる原因となるので好ましくない。

【0060】本発明においては、上記の如く水洗して得られた前記未硬化電着塗膜面にカチオン系水性塗料

(B)を塗布して、続いて焼付けて該両塗膜を同時に硬化せしめることを特徴とする。

【0061】本発明で用いるカチオン系電着塗料(B)は、樹脂成分として、例えば前記カチオン電着塗料(A)の説明のところで列記した如きもの、即ちカチオン樹脂及びブロックポリイソシアネート化合物を主成分として含有するもの；又は水酸基及びカチオン性基を含有する樹脂と脂環式骨格及び／又は有橋脂環式骨格にエポキシ基が結合してなるエポキシ基含有官能基を1分子当たり平均2個以上有するエポキシ樹脂とを主成分として含有するものなどが使用できる。

【0062】本発明において、特に耐候性に優れた塗膜が望まれる場合には、特に上記カチオン樹脂として非イオン性のアクリル樹脂をエポキシ系のカチオン樹脂と併用したり、アミノ基含有アクリル系樹脂を用いたりするのが良い。

【0063】また該カチオン系水性塗料(B)は、前記カチオン電着塗料(A)のところで列記した如き顔料類、ゲル化微粒子などを必要に応じて含有してもよい。よって前記カチオン電着塗料(A)をそのまま該カチオン系水性塗料(B)として使用することもできる。

【0064】該カチオン系水性塗料(B)は、特に限定されるものではないが、固形分濃度約5～50重量%、好ましくは10～30重量%の範囲、pH約5.5～9.0好ましくは5.7～7.0の範囲に調整した水性液が\*

\*使用できる。該カチオン系水性塗料(B)を前記電着塗膜上に塗布する方法は、電着塗装以外の方法、通常、流し塗り、浸漬、スプレーなどの手段によって行なわれる。また膜厚は、通常、約1～40 $\mu\text{m}$ 、好ましくは約2～30 $\mu\text{m}$ (乾燥膜厚)の範囲内が適当である。

【0065】上記の如くして得られたカチオン電着塗料(A)及びカチオン系水性塗料(B)による両塗膜は、約100～約180℃で約15～40分間焼付けて硬化される。全体の塗装塗膜厚は、前記した電着塗装膜厚とその上の塗装塗膜厚の合計膜厚であることができるが、経済性等の面から10～70 $\mu\text{m}$ の範囲が好ましい。

【0066】かくして形成される塗装塗膜には必要に応じて更に上塗り塗料を適宜塗り重ねて仕上げるができる。

【0067】

【作用及び発明の効果】本発明方法によって形成される塗膜は第1段として被塗物をカチオン電着塗料(A)の浴中で電着塗装し、析出した塗膜を水洗することにより多孔質塗膜が形成され、第2段としてこの塗膜の上にカチオン系水性塗料(B)を塗布することにより、このものが第1段目の多孔質析出塗膜へ容易に含浸し孔部が存在しない均一な塗膜を得ることができると推定される。該多孔質析出塗膜はそれ自体加熱時の溶融流動性が低い

ためエッジ部に厚く塗膜が被覆され防錆性に優れた塗膜が得られ、また、一般部においては該多孔質析出塗膜上に塗布したカチオン系水性塗料(B)自体の加熱時の溶融流動によって平滑性に優れた塗膜が得られる。さらに塗料(B)の樹脂成分を適宜選択することによって耐候性に優れた塗膜が形成でき、塗装工程の削減に寄与することが可能である。

【0068】

【実施例】以下、本発明を実施例によりさらに具体的に説明するが、本発明はこれら実施例のみに限定されるものではない。実施例および比較例において、「部」および「%」はそれぞれ「重量部」および「重量%」を示す。

【0069】加水分解性アルコキシシラン基を含有するエポキシ樹脂アミン付加物の製造例

製造例1

加水分解性アルコキシシラン基を含有するエポキシ樹脂アミン付加物を次の配合で製造した。

【0070】

原料	重量部
エポン828EL <sup>1)</sup>	1.045
ビスフェノールA	171
ジエタノールアミン	52.2
KBE-903 <sup>2)</sup>	221
ジエタノールアミン	157.5
エチレングリコールモノブチルエーテル	706

13

注1) エポキシ当量約190を持つビスフェノールAのジグリシジルエーテル(油化シェル(株)製)

注2) γ-アミノプロピトリエトキシシラン(信越化学(株)製)

温度計、攪拌機、還流冷却器及び窒素ガス吹き込み口を取り付けた反応容器に、窒素ガス吹き込み下でエボン828EL、ビスフェノールA及びジエタノールアミンを仕込んで120℃に加熱し、エポキシ当量が理論値(317)に達するまで反応させた。その後80℃まで冷却し、KBE-903とジエタノールアミンを加え、3級アミン値が理論値(102)に達するまで反応させた。その後エチレングリコールモノブチルエーテルで\*

## 原料

エボン828EL	
ビスフェノールA	
ジエタノールアミン	
X-12-636 <sup>1)</sup>	
エチレングリコールモノブチルエーテル	

注5) N-メチルγ-アミノプロピトリメトキシシラン(信越化学(株)製)

製造例1と同様な反応装置に窒素ガス吹き込み下でエボン828EL、ビスフェノールA及びジエタノールアミンを仕込んで120℃に加熱し、エポキシ当量が理論値(672)に達するまで反応させた。その後80℃まで冷却し、X-12-636を加え、3級アミン値が理論値(69)に達するまで反応させた。その後エチレングリ

## 原料

エボン828EL	
ビスフェノールA	
アミンA <sup>2)</sup>	
アミンA(後添加)	
アミンB <sup>2)</sup>	
脱イオン水	
KBE-402 <sup>3)</sup>	
エチレングリコールモノブチルエーテル	

注6) 有効成分74%のモノエタノールアミンとメチルイソブチルケトンとのケチミンのメチルイソブチルケトン溶液。

【0077】注7) 有効成分84%のジエチレントリアミンのメチルイソブチルケトンジケチミンのメチルイソブチルケトン溶液。

【0078】注8) γ-グリシドキシプロピルメチルジエトキシシラン(信越化学(株)製)

製造例1と同様な反応装置に窒素ガス吹き込み下でエボン828EL、ビスフェノールA及びアミンAを仕込んで160℃に加熱し、エポキシ当量が理論値(694)に達するまで反応させた。その後、100℃まで冷却し、アミンA(後添加)及びアミンBを加え、3級アミン値が理論値(97)に達するまで反応させた。その後、100℃で脱イオン水を加えて脱ケチミン化反応を

14

\*希釈し、数平均分子量約1,650の加水分解性アルコキシシラン基を含有するエポキシ樹脂アミン付加物の固形分70%のエチレングリコールモノブチルエーテル溶液を得た。

【0071】注3) JIS-K-7236に準拠。但し、アミノ基もエポキシ基として合算する。

【0072】注4) 無水酢酸でアセチル化した後、クリスタルバイオレットを指示薬として過塩素酸で滴定。

【0073】製造例2

加水分解性アルコキシシラン基を含有するエポキシ樹脂アミン付加物を次の配合で製造した。

【0074】

## 重量部

950
342
52.5
289.5
700

※リコールモノブチルエーテルで希釈し、数平均分子量約1,600の加水分解性アルコキシシラン基を含有するエポキシ樹脂アミン付加物の固形分70%の溶液を得た。

【0075】製造例3

加水分解性アルコキシシラン基を含有するエポキシ樹脂アミン付加物を次の配合で製造した。

【0076】

## 重量部

950
342
96.5
193
159
36
496
486

行ない、続いて、同じく100℃にてKBE-402を加えてエポキシ基がなくなるまで反応させた。その後エチレングリコールモノブチルエーテルで希釈し、数平均分子量1,900の加水分解性アルコキシシラン基を含有するエポキシ樹脂アミン付加物の固形分70%の溶液を得た。

【0079】ゲル化微粒子の製造例

製造例4

21フラスコに、製造例1で得た加水分解性アルコキシシラン基を含有するエポキシ樹脂アミン付加物100部および10%酢酸11部を加えて30℃で5分間攪拌した後、脱イオン水239部を強く攪拌しながら約30分間かけて滴下し、50℃に昇温して約3時間攪拌を行った。

【0080】かくして、固形分20%の乳白色の粒子内

架橋したゲル化微粒子分散液が得られ、この微粒子のエチレングリコールモノブチルエーテル中での平均粒子径は0.15 $\mu$ mであった。

#### 【0081】製造例5

21フラスコに、製造例2で得た加水分解性アルコキシシラン基を含有するエポキシ樹脂アミン付加物100部および10%酢酸7.5部を加えて30℃で5分間攪拌した後、脱イオン水242.5部を強く攪拌しながら約30分かけて滴下し、50℃に昇温して約3時間攪拌を行なった。

【0082】かくして、固形分20%、エチレングリコールモノブチルエーテル中での平均粒子径0.15 $\mu$ mの乳白色の粒子内架橋したゲル化微粒子分散液が得られた。

#### 【0083】製造例6

21フラスコに、製造例3で得た加水分解性アルコキシシラン基を含有するエポキシ樹脂アミン付加物100部および10%酢酸11部を加えて30℃で5分間攪拌した後、脱イオン水239部を強く攪拌しながら約30分かけて滴下し、50℃に昇温して約3時間攪拌を行なった。

【0084】かくして、固形分20%、エチレングリコールモノブチルエーテル中での平均粒子径0.15 $\mu$ mの乳白色の粒子内架橋したゲル化微粒子分散液が得られた。

#### 【0085】カチオン電着塗料(A)の作成例

##### 作成例1

ポリアミド変性エポキシ樹脂および完全ブロックしたジソシアネートからなる固形分35%のカチオン電着用クリアーエマルジョン（関西ペイント社製商品名、エレクロン9450）572部に製造例4で得た固形分20%のゲル化微粒子分散液100部および固形分43%の下記の顔料ペースト（P-1）139.4部を攪拌しながら加え、脱イオン水588.5部で希釈してカチオン電着塗料（A-1）を得た。

#### 【0086】

##### 【表1】

表1

	顔料ペースト (P-1)
変性エポキシ樹脂	10
酸化チタン	28
精製クレール	20
カーボンブラック	2
脱イオン水	79.4
合計	139.4

#### 【0087】作成例2

作成例1において、ゲル化微粒子分散液として製造例5で得た分散液を使用する以外は、作成例1と同様にしてカチオン電着塗料（A-2）を得た。

#### 【0088】作成例3

ポリエステル変性エポキシ樹脂、完全ブロックしたジソシアネートおよび非イオン系アクリル樹脂からなる固形分32%のカチオン電着用クリアーエマルジョン（関西ペイント社製商品名、エレクロン9600）626部に製造例4で得た固形分20%のゲル化微粒子分散液100部および固形分43%の顔料ペースト（P-1）139.4部を攪拌しながら加え、脱イオン水534.6部で希釈し、カチオン電着塗料（A-3）を得た。

#### 【0089】作成例4

エポキシ当量950のビスフェノールAタイプエポキシ樹脂〔商品名「エビコート1004」、シェル化学（株）製〕1,900gをブチルセロソルブ993gに溶解し、ジエタノールアミン210gを80~100℃で滴下後100℃で2時間保持して固形分68%、第1級水酸基当量528、アミン価53をもつ水酸基含有カチオン性樹脂溶液を得た。またEHPE3150〔エポキシ当量175~195、ダイセル化学工業（株）製〕32.6gとプロピレングリコールモノメチルエーテル8.2gを100℃で加熱溶解し、固形分80%、エポキシ当量190のエポキシ樹脂溶液40.8gを得た。該樹脂の数平均分子量は約1,500であった。さらに上記水酸基含有カチオン性樹脂溶液7g、オクチル酸鉛3g、酸化チタン19g、精製クレール5g、カーボンブラック1g、酢酸0.25g、脱イオン水37.7gをベブルミルで分散を行なって固形分43%の顔料ペースト（P-2）を得た。

【0090】上記水酸基含有カチオン性樹脂溶液103部、エポキシ樹脂溶液37部及び酢酸との中和混合物に脱イオン水358部を配合して固形分20%に調整した後、さらに製造例4で得た固形分20%のゲル化微粒子

分散液50部および上記固形分43%の顔料ペースト(P-2)73部および脱イオン水を配合して固形分20%のカチオン電着塗料(A-4)を得た。

【0091】作成例5

作成例4において、ゲル化微粒子分散液として製造例6で得た分散液を使用する以外は、作成例4と同様にしてカチオン電着塗料(A-5)を得た。

【0092】作成例6

作成例1において、ゲル化微粒子分散液を配合しない以外は同様の方法でカチオン電着塗料(A-6)を得た。

【0093】作成例7

作成例3において、ゲル化微粒子分散液を配合しない以外は同様の方法でカチオン電着塗料(A-7)を得た。

【0094】作成例8

作成例4において、ゲル化微粒子分散液を配合しない以外は同様の方法でカチオン電着塗料(A-8)を得た。

【0095】実施例及び比較例

上記で得られたカチオン電着塗料(A-1)～(A-8)を表2の条件で電着塗装し、水洗し、エアブローして、その後該未硬化電着塗膜上にカチオン系水性塗料(B)として上記塗料(A-1)～(A-8)及び塗料(B-1)(\*1)を表3に示す組合せて使用して表2の条件でスプレー塗装し、電熱乾燥器にて170℃で3\*

\*0分間焼付けて実施例及び比較例による硬化塗膜を得た。得られた塗膜の性能試験結果を表3に示す。尚、比較例1、3～6は電着塗装後、水洗し、170℃で30分間焼付けた。また比較例2は水洗工程を省略した。

【0096】(\*1)塗料(B-1)は下記のとおり作成した。

n-ブチルアルコール27部及びイソプロピルアルコール27部を反応容器に入れ、加熱して90℃にした。次にスチレン25部、2-エチルヘキシルメタクリレート35部、ヒドロキシエチルメタクリレート25部、N,N-ジメチルアミノエチルアクリレート15部、アゾビスイソブチロニトリル3.5部の混合物を、この溶液に約2時間かけて滴下した。反応は窒素注入下で行なった。反応温度を90℃に保ち、更に4時間反応を行なって、固形分65%アミノ基含有アクリル系樹脂溶液を得た。次にこのものにチタン白20部を配合し分散を行なったのち酢酸2.0部、ε-カプロラクタムでジブロック化したイソホロンジイソシアネート化合物20部、ジブチルチンオキサイド2部を添加しよく攪拌を行ない続いて脱イオン水を徐々に滴下して固形分20%の塗料(B-1)を得た。

【0097】

【表2】

表2

塗装工程	塗 装 条 件
1. 素 材	SPC軟鋼板 0.8×150×70mm
2. 表面処理	パールボンド#3030 処理 (日本パーカライジング会社製)
3. 電着塗装	固 形 分 : 20% 電 圧 : 100~300V 通電時間 : 2分間 浴 温 : 28℃ 膜 厚 : 25~30μm 水 洗 : 脱イオン水でスプレー水洗 エアブロー : 3kg/cm <sup>2</sup>
4. スプレー 塗 装	エアガン : ワイダー71 圧 力 : 4kg/cm <sup>2</sup> 膜 厚 : 25~27μm 焼 付 け : 170℃×30分

\* \* [表3]

表3

塗装条件	実 施 例										比 較 例								
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	1	2	3	4	5	6	7	8	9
電着塗装で用いた塗料	A-1	A-2	A-3	A-4	A-5	A-1	A-1	A-4	A-4	A-4	A-1	A-1	A-2	A-3	A-4	A-5	A-6	A-7	A-8
塗料	A-1	A-2	A-3	A-4	A-5	A-7	B-1	A-7	A-8	B-1	-	-	-	-	-	-	A-6	A-7	A-8
厚膜 (乾燥)	25	26	27	27	26	25	25	26	25	25	-	-	-	-	-	-	26	25	25
塗面平滑性(*2)	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	△ チリ腐	× ワキ	△ チリ腐	△ チリ腐	△ チリ腐	△ チリ腐	○	○	○
鮮映性(*3)	0.7	0.7	0.7	0.7	0.7	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.1	0.2	0.1	0.2	0.2	0.1	0.8	0.8	0.8
45°エッジ部防錆性(*4)	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
800hr	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
2,000hr	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
3,000hr	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
一般防錆性(*5)	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
耐水性(*6)	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
促進耐候性(*7)	50	50	180	180	180	180	300	180	180	300	40	40	40	180	180	180	40	180	180

【0099】〔性能試験方法〕

(\*2) 塗面平滑性：塗面の仕上り性を目視で評価する。

〔◎：良好、○：ほぼ良好、○△：若干劣る、△：不良、×：著しく劣る〕

【0100】(\*3) 鮮映性：実施例及び比較例の塗板に、さらにアミノアルキド樹脂系塗料を35 $\mu$ m塗装し、140℃、15分間焼付けた。この試験板を用い

て、鮮映性測定器「JCR I-GGD-166型Gd計」(発売元日本色彩研究所)で測定した。角度を55°に固定して測定。

【0101】(\*4) 45°エッジ部防錆性：SPC軟鋼板を45°の角度に加工し、表面処理パールボンドキ3030処理を施し、所定の電着塗装を行ない試験に用いる。防錆試験はJIS-Z-2371塩水噴霧試験による。最長720時間試験をつづけた。試験中240時

間、480時間目に中間チェックして点錆発生の有無を調べた。〔◎：サビ発生全くなし、○：サビごくわずかに発生、○△：サビ少し発生、△：サビかなり発生、×：サビ著しく発生〕

【0102】（\*5）一般部防錆性：JIS-Z-2371塩水噴霧試験による。切りきずをつけない一般部の塗膜の点錆、フクレを720時間目および1,500時間目に調べた。〔◎：全く異常なし、○：サビ、フクレがごくわずかに発生、○△：サビ、フクレが少し発生、△：サビ、フクレがかなり発生、×：サビ、フクレが著しく発生〕

【0103】（\*6）耐水性：40℃上水に浸漬した。

塗膜をクロスカット後、セロファンテープで剥離を行ない、付着劣化を目視で調べた。〔◎：良好、○：ほぼ良好、△：不良、×：著しく劣る〕

【0104】（\*7）促進耐候性：実施例及び比較例で得た塗板に、さらにアミノアルキド樹脂系塗料クリヤーを35μm塗装し、140℃、15分間焼付けた。この塗板を20時間サンシャインウエザオメーターにかけ、40℃の水中に20時間浸漬する試験を行ない、10時間おきにとり出して、塗板にクロスカットを入れて、セロファン粘着テープで剥離試験を行なう。この一連の試験を繰り返して剥離の生じた時間を調べた。